

カチオン混合型 ASnI_3 ペロブスカイトの熱電特性Thermoelectric properties of cation mixed perovskite ASnI_3 早大・先進理工¹, 早大・アンビエントロニクス研究所², ○下川 大地,¹ 西当 隆弘²,Tianzhuo Zhan^{1,2}, 荒田 和弥¹, 渡邊 孝信^{1,2}, 古川 行夫^{1,2}

Waseda University, ○Daichi Shimokawa, Takahiro Nishiate, Tianzhuo Zhan, Kazuya

Arata, Takanobu Watanabe, Yukio Furukawa

E-mail: daichishimokawa@fuji.waseda.jp

【背景・目的】近年、次世代のエネルギー変換材料として熱電変換材料が注目を集めている。有機無機ハイブリッドペロブスカイト ABX_3 の中で $\text{B} = \text{Sn}$ であるスズペロブスカイトは鉛ペロブスカイトよりも電気伝導率が高く、高い熱電特性が報告されている [1]。本研究では、スズペロブスカイト ASnI_3 に着目し、A サイトとして、メチルアンモニウム CH_3NH_3^+ (MA) と Cs^+ の混合であるスズペロブスカイトの熱電性能を検討した。

【方法】窒素雰囲気下で、 CsI , MAI , SnI_2 固体をモル比 $(1-x):x:1$ ($x=0\sim 0.6$) で均一に混合して加熱し、試料を合成した。合成した試料の XRD を測定した。合成した結晶粉末を加圧成形し、ゼーベック係数 S , 四端子法で電気伝導率 σ , レーザーフラッシュ法で熱伝導率 κ を測定した。

【結果・考察】室温では、 CsSnI_3 は直方晶 ($a=8.688, b=8.643, c=12.378 \text{ \AA}$) を、 MASnI_3 は立方晶 ($a=6.24 \text{ \AA}$) をとることが報告されている。合成した試料のうち、 $\text{Cs}:\text{MA}=9:1$ は正方晶を、 $\text{Cs}:\text{MA}=8:2$ から $6:4$ では立方晶をとった。MA の混在は結晶構造に大きな影響を及ぼす。電気伝導率に関しては、MA の混在により高くなり、 $\text{Cs}:\text{MA}=6:4$ で最高値 3180 S/m を示した。また、MA の比率が増加すると、熱伝導率は減少し、 $6:4$ で $0.368 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。MA の混在がフォノンの散乱に影響を及ぼすことが考えられる。ゼーベック係数はマイナスとプラスの符号の試料があったが、Fig. 1 に示したように、 CsSnI_3 では合成後の試料ではゼーベック係数が $-367 \mu\text{V/K}$ と負であったが、昇温により 400 K 付近で $109 \mu\text{V/K}$ と正の値に変化し、その後元の温度に戻しても正の値を示した。加熱により Sn(II) が欠損し、正のキャリアが生成した可能性が考えられる。 $\text{Cs}:\text{MA}=7:3$ でも同様な現象が観測された。試料合成時の加熱条件で、ゼーベック係数の符号が変化すると考えられる。室温付近での ZT 値は、 33°C で $\text{Cs}:\text{MA}=7:3$ で最高値 0.012 を示した。今後さらに、キャリアドーピングで電気伝導率を高くすることが重要である。

1. A. K. Baranwal et al., J. Electron. Mater., 49 (2020) 2698.

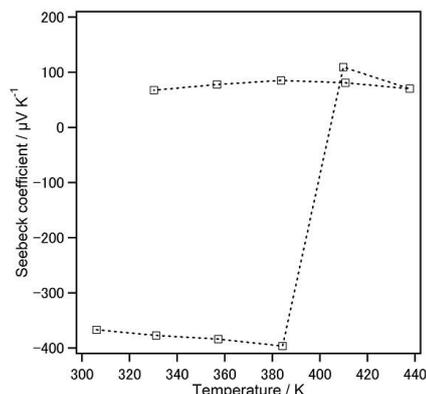


Fig. 1 Seebeck coefficients